

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-157053

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁶
B 4 1 C 1/06

識別記号

F I
B 4 1 C 1/06

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平8-336383

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12 月 2 日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 加藤 栄一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 大澤 定男

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 石井 一夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット式製版印刷版の作成方法

(57) 【要約】

【課題】 鮮明な画像の印刷物が得られ、かつ耐刷性に優れたインクジェット式製版印刷版の作成方法を提供する。

【解決手段】 平版印刷用原版の画像受理層上に、油性インクをノズルから液滴状に射出してインクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化処理して親水性表面の平版印刷版とするインクジェット式製版印刷版の作成方法であって、前記画像受理層は耐水性支持体上にあつて、化学反応処理での分解により、 $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を形成する官能基を少なくとも1種含有し、かつ少なくとも一部分が架橋されている樹脂(A)を含有するインクジェット式製版印刷版の作成方法とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平板印刷用原版の画像受理層上に、油性インクをノズルから液滴状に射出してインクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化処理して親水性表面の平板印刷版とするインクジェット式製版印刷版の作成方法であって、

前記画像受理層は耐水性支持体上にあって、化学反応処理での分解により、 $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を形成する官能基を少なくとも1種含有し、かつ少なくとも一部分が架橋されている樹脂(A)を含有するインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【請求項2】 上記樹脂(A)が、分解により $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を少なくとも1種含有する共重合成分を含有し、かつ分解により該基を生成した時に、水に対して難溶または不溶となるように予め架橋されている樹脂である請求項1のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【請求項3】 前記油性インクが、電気抵抗 $10^9 \Omega cm$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子を分散したものである請求項1または2のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【請求項4】 上記油性インク中の樹脂粒子が、正電性もしくは負電性の検電圧粒子である請求項1～3のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【請求項5】 前記支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性がベック平滑度で300(秒/10cc)以上である請求項1～4のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録方式を用いた平板印刷版の作成方法に関し、さらに詳細には、油性インクを使用した製版画質および印刷画質が良好なインクジェット式製版印刷版の作成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近の事務機器の発達とOA化の進展に伴い、軽印刷分野において、耐水性支持体上に親水性表面の画像受理層を有する直描型平板印刷原版に種々の方法で製版、即ち画像形成を行い印刷版を作成するオフセット平板印刷方式が普及している。

【0003】従来の直描型平板印刷用版材は、耐水化処理を施した紙、プラスチックフィルムなどからなる支持体上に、無機顔料、水溶性樹脂および耐水化剤等を含む画像受容層(ないし画像受理層)を設けたものであり、このような直描型平板印刷用原版上に親油性インキを用

いて、タイプライターまたは手書きによって親油性画像を形成するか、あるいは熱転写プリンターでインクリボンから画像を熱溶融転写するか、あるいは液体インクを用いたインクジェットプリンターで親油性画像を形成することで印刷版とする方法が知られている。

【0004】しかし、このような方法で作成された印刷版は、画像部の機械的強度が充分でなく、印刷すると容易に画像部の欠落を生じてしまう。

【0005】また、インクジェットプリンターを用いた製版において、液体インクを用いる場合に生じる版材上での液体中の画像形成剤の拡散や吸収の問題をなくし画像のにじみを軽減する方法として、疎水性の固体インクを、熱溶融で液体にして用いるホットメルト型インクジェット方法(ソリッドジェット方法とも称する)が特開昭64-27953号に開示されている。ここで用いられる印刷用原版の画像受理層表面は親水性のものである。

【0006】しかし、この方法においても、実際に印刷版を形成して印刷して見ると画像部の滲みが見られ、また印刷枚数もせいぜい数百枚程度が限度であり不充分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とするインクジェット式製版印刷版の作成方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記

(1)～(5)の本発明により達成される。

【0009】(1) 平板印刷用原版の画像受理層上に、油性インクをノズルから液滴状に射出してインクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化処理して親水性表面の平板印刷版とするインクジェット式製版印刷版の作成方法であって、前記画像受理層は耐水性支持体上にあって、化学反応処理での分解により、 $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を形成する官能基を少なくとも1種含有し、かつ少なくとも一部分が架橋されている樹脂(A)を含有するインクジェット式製版印刷版の作成方法。

(2) 上記樹脂(A)が、分解により $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を少なくとも1種含有する共重合成分を含有し、かつ分解により該基を生成した時に、水に対して難溶または不溶となるように予め架橋されている樹脂である上記(1)のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

(3) 前記油性インクが、電気抵抗 $10^9 \Omega cm$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子を分散したものである上記(1)または(2)のインクジェット式製版印刷版の作

成方法。

(4) 上記油性インク中の樹脂粒子が、正電性もしくは負電性の検電圧粒子である上記(1)～(3)のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

(5) 前記支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性がベック平滑度で300(秒/10cc)以上である上記(1)～(4)のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

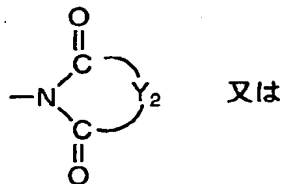
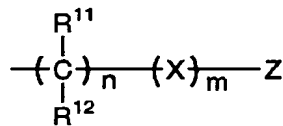
【0010】

【作用】本発明では、化学反応処理、特に不感脂化処理工程での分解により、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を少なくとも1種含有し、かつ少なくとも一部分が架橋されている樹脂(A)を含有する画像受理層を耐水性支持体上に有する平板印刷用原版の、該画像受理層上に油性インクを用いたインクジェット方式で疎水性のインク画像を形成し、その後非画像部を親水化するの、親水性の画像受理層にインクジェット方式で疎水性のインクで画像を形成する場合と比較して、原版の製版画像、印刷画像とも画質が格段に向上し、加えて耐刷性も優れたものとなる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0012】本発明の方法によるインクジェット式製版印刷版は、耐水性支持体上にあって、化学反応処理での分解により、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を少なくとも1種含有し、かつ少なくとも一部分が架橋さ



【0019】ここで R^{11} および R^{12} は互いに同じでも異なっても良く、水素原子または炭化水素基を表し、Xは芳香族基を表し、Zは水素原子、ハロゲン原子、トリハロメチル基、アルキル基、シアノ基、 $-\text{NO}_2$ 基、 $-\text{SO}_2\text{Z}^1$ (Z^1 は炭化水素基を示す)基、 $-\text{COOZ}^2$ (Z^2 は炭化水素基を示す)基、 $-\text{OZ}^3$ (Z^3 は炭化水素基を示す)または $-\text{COZ}^4$ (Z^4 は炭化水素基を示す)基を表し、n、mはそれぞれ0、1または2を表す。ただし、nとmが共に0の場合、Zは水素原子

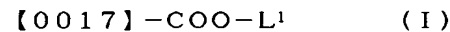
れている樹脂(A)を含有する画像受理層を有する疎水性表面の画像受理層上に、油性インクを用いて、インクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化処理して印刷時に平板印刷可能な親水性表面となる平板印刷版とすることを特徴とし、形成された画像層は、接着ないし密着する画像受理層との親和性が十分に保持され、画像層の欠落等を生じ難い強固な画像部となる。

【0013】画像受理層は、親水基を保護した官能基を含有する樹脂(A)を含有し、その表面は疎水性であり、不感脂化処理液による処理で、化学反応により親水基を形成し、表面が平板印刷可能な親水性に改質されることを特徴とする。

【0014】この画像受理層には、樹脂(A)中に含まれ、カルボシキル基、スルホ基、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を有する重合体成分(a)を含有する。この重合体成分(a)において、1つの官能基から化学反応により生成される親水性基は1個でも2個でも良い。

【0015】まず、化学反応により少なくとも1つのカルボシキル基を生成する官能基について説明する。

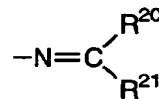
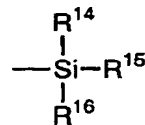
【0016】本発明の好ましい態様によれば、カルボシキル基生成官能基としては、例えば、下記の式(I)で示される官能基が挙げられる。



式(I)において、 L^1 は下記の基を表す。

【0018】

【化1】



ではない。

【0020】 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} ならびに R^{20} および R^{21} は互いに同じでも異なっても良く、炭化水素基または $-\text{OZ}^5$ (Z^5 は炭化水素基を示す)基を表す。 Y^2 は環状イミド基を形成する有機残基を表す。 R^{20} 、 R^{21} は同じでも異なっても良く、炭化水素基を表す。

【0021】以下さらに詳しく説明する。

【0022】上記 R^{11} および R^{12} は互いに同じでも異なっても良く、好ましくは水素原子、または置換され

てもよい炭素数1~12の直鎖状または分岐状アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基等)を表し、Xは好ましくは置換されても良いフェニル基、またはナフチル基(例えばフェニル基、メチルフェニル基、クロロフェニル基、ジメチルフェニル基、クロロメチルフェニル基、ナフチル基等)を表し、Zは好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、フッ素原子等)、トリハロメチル基(例えばトリクロロメチル基、トリフルオロメチル基等)、炭素数1~12の置換されても良い直鎖状または分岐状アルキル基(例えばメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、テトラフルオロエチル基、オクチル基、シアノエチル基、クロロエチル基等)、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{NO}_2$ 基、 $-\text{SO}_2$ 基

〔Z¹は脂肪族基(例えば炭素数1~12の置換されても良いアルキル基:具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロエチル基、ベンチル基、オクチル基等、炭素数7~12の置換されても良いアラルキル基:具体的にはベンジル基、フェネチル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基、クロロフェネチル基、メチルフェネチル基等)または芳香族基(例えば置換基を含有しても良いフェニル基、ナフチル基:具体的には、フェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、アセチルフェニル基、アセトアミドフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ナフチル基等)を表す〕基、 $-\text{COOZ}^2$ (Z²は上記Z¹と同義である)基、 $-\text{OZ}^3$ (Z³は上記Z¹と同義である)基または $-\text{COZ}^4$ (Z⁴は上記Z¹と同義である)基を表す。n, mは各々0, 1または2を表す。但しnおよびmが共に0の場合、Zは水素原子ではない。

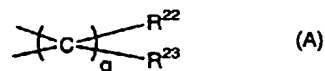
【0023】R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶ならびにR²⁰およびR²¹は互いに同じでも異なっても良く、好ましくは、炭素数1~18の置換されても良い脂肪族基〔脂肪族基はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基または脂環式基を示し、置換基としては例えばハロゲン原子、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{OZ}^6$ (Z⁶はアルキル基、アラルキル基、脂環式基、アリール基を示す)基等が挙げられる〕、炭素数6~18の置換されても良い芳香族基(例えばフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、アセトアミドフェニル基、ナフチル基等)または $-\text{OZ}^5$ (Z⁵は置換されても良い炭素数7~12のアラルキル基、炭素数5~18の置換されても良い脂環式基、炭素数6~18の置換されても良いアリール基を示す)基を表す。

【0024】Y²はイミド基を形成する有機残基を表し、好ましくは、式(A)または式(B)で示される有

機残基を表す。

【0025】

【化2】



【0026】式(A)中、R²²およびR²³は各々同じでも異なっても良く、各々水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、炭素数1~18の置換されても良いアルキル基〔例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-シアノエチル基、3-クロロプロピル基、2-(メタンスルホニル)エチル基、2-(エトキシオキシ)エチル基等〕、炭素数7~12の置換されても良いアラルキル基(例えばベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、メトキシベンジル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基等)、炭素数3~18の置換されても良いアルケニル基(例えばアリル基、3-メチル-2-プロペニル基、2-ヘキセニル基、4-プロピル-2-ペンテニル基、12-オクタデセニル基等)、 $-\text{SZ}^8$ (Z⁸は前記R²²またはR²³のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基と同一の内容を表す置換基、または置換されても良いアリール基(例えばフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基等)を表す)基または $-\text{NHZ}^9$ (Z⁹は前記Z⁸と同一内容を表す)基を表す。また、R²²とR²³で環を形成する残基を表しても良い〔例えば5または6員環の単環(例えばシクロベンチル環、シクロヘキシル環)、または5もしくは6員環を含むビシクロ環(例えばビシクロヘプタン環、ビシクロヘプテン環、ビシクロオクタン環、ビシクロオクテン環等)、さらにはこれらの環は置換されても良く、置換基としてはR²²、R²³で前記した内容と同一のものを含む〕。qは2または3の整数を表す。

【0027】

【化3】

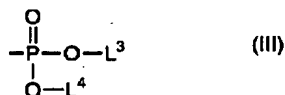


【0028】式(B)中、R²⁴、R²⁵は同一でも異なっても良く、前記R²²、R²³と同一の内容を表す。さらには、R²⁴とR²⁵は連続して芳香族環を形成する有機残基を表しても良い(例えばベンゼン環、ナフタレン環等)。

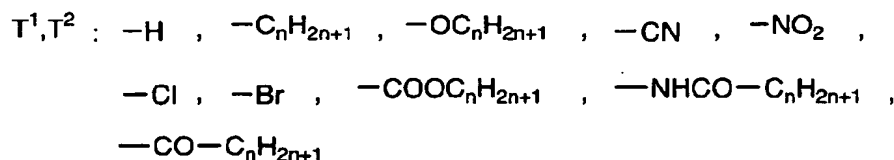
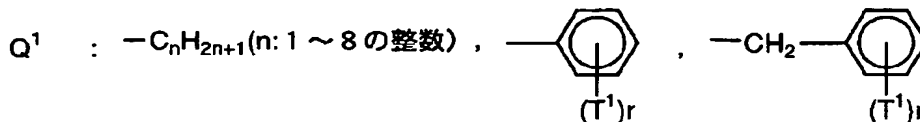
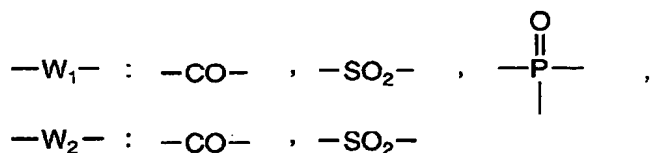
【0029】また、化学反応により少なくとも1つのス

【0031】

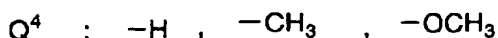
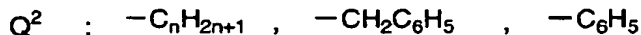
【化4】



【化6】

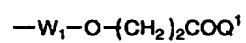


r : 1~5の整数

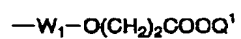


【0038】

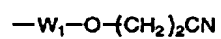
(a-1)



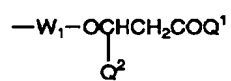
(a-3)



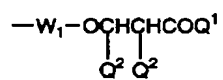
(a-5)



(a-7)

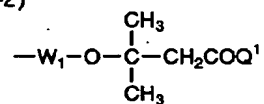


(a-9)



【化7】

(a-2)



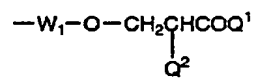
(a-4)



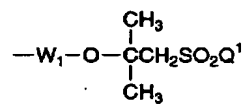
(a-6)



(a-8)



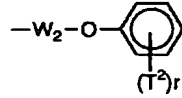
(a-10)



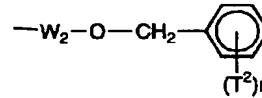
【0039】

【化8】

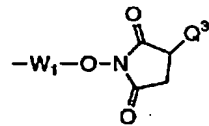
(a-11)



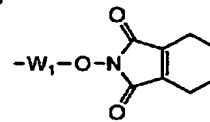
(a-12)



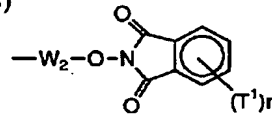
(a-13)



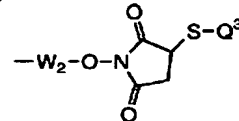
(a-14)



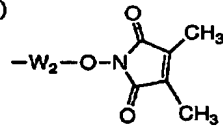
(a-15)



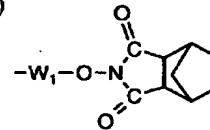
(a-16)



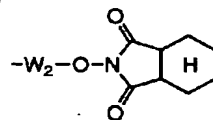
(a-17)



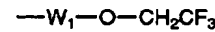
(a-18)



(a-19)



(a-20)



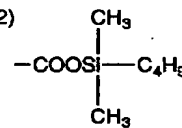
【0040】

(a-21)

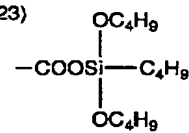


【化9】

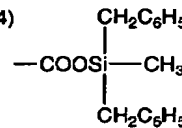
(a-22)



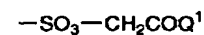
(a-23)



(a-24)



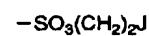
(a-25)



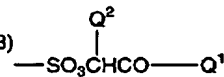
(a-26)



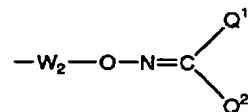
(a-27)



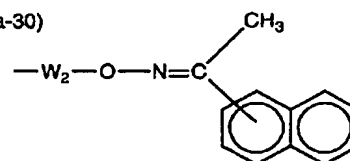
(a-28)



(a-29)



(a-30)



【0041】本発明において用いることのできる、前記したような $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基、 $-P(=O)(OH)_2$ 基を化学反応で発現する官能基は、これらの親水性基を保護した官能基であり、これら保護基の当該

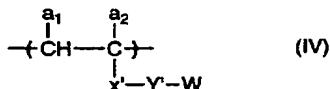
親水性基への化学結合による導入の方法は、従来公知の方法によって容易に行うことができる。

【0042】例えば、J.F.W.McOmie「Protective groups in Organic Chemistry」(Plenum Press, 1973年

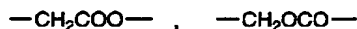
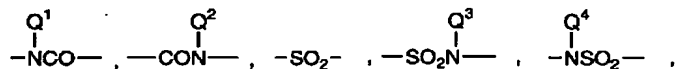
刊)、T.W.Greene「Protective groups in Organic Synthesis」(Wiley-Interscience.1981年刊)、日本化学会編「新化学実験講座、第14巻、有機化学の合成と反応」(丸善(株)1978年刊)、岩倉義男・栗田恵輔著「反応性高分子」(講談社)等に記載された各単位反応が用いられる。

【0043】これらの官能基を樹脂(A)中に導入する方法としては-COOH基、-SO₃H基、-P(=O)(OH)₂基等から選ばれた少なくとも1種の親水性基を含有する重合体を反応によって各々の親水性基を保護した官能基に変換する、いわゆる高分子反応による方法、または前記した式(I)~(III)で示される官能基を1種またはそれ以上含有する1種またはそれ以上の単量体を合成した後、これと共重合し得る他の任意の単量体との重合反応により重合体とする方法により得られる。

【0044】重合体中に、本発明に必要な官能基を任意



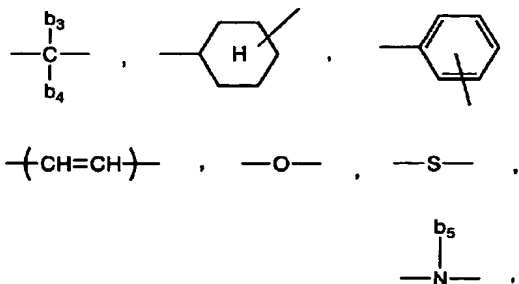
式(IV)中、X'は、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、



【0048】芳香族基、またはヘテロ環基を示す〔但し、Q¹、Q²、Q³、Q⁴は、各々水素原子、炭化水素基、または式(IV)中の(-Y'-W)を表し、nは0~18の整数を示す〕。Y'は、結合基X'と結合基(W)を連結する、ヘテロ原子を介していても良い炭素-炭素結合を表し(ヘテロ原子としては、酸素原子、イオウ原子、窒素原子を示す)、例えば、

【0049】

【化11】



【0050】-COO-、-CONH-、-SO₂-、-SO₂NH-、-NHCOO-、-NHCONH-等の結合単位の単独または組み合わせの構成によるもの

に調整し得る、あるいは、不純物(高分子反応の場合、用いる触媒あるいは副生成物等)を混入しない等の理由から、後者の方法(予め所望の単量体を得、その後重合反応を行う方法)により製造することが好ましい。

【0045】例えばカルボキシル基を生成する官能基を導入する場合、具体的には重合性二重結合を含むカルボン酸類またはその酸のハライド類を、例えば前記した公知文献等に記載された方法に従って、そのカルボキシル基を式(I)で示される官能基に変換した後、重合反応を行い製造する方法で行うことができる。

【0046】以上の如く、式(I)~(III)の官能基を含有する共重合成分としては、例えば下記式(VI)の如き成分が挙げられる。但しこれらの共重合成分例に限定されるものではない。

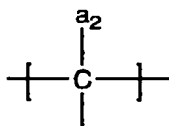
【0047】

【化10】

のである(但しb₃、b₄、b₅は、各々水素原子または後記a₁、a₂で示す炭化水素と同一の内容を表す)。Wは、式(I)~(III)で表される官能基を表す。a₁、a₂は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、アルコシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基等)、または炭化水素基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基等の置換されても良い炭素数1~6のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、等のアリール基等)を表す。また、式(III)中の〔-X'-Y'〕結合残基は

【0051】

【化12】



【0052】部と-W部を直接連結させても良い。

【0053】これらの本発明の共重合成分(a)とともに、共重合し得る他の共重合成分としては、それらに相当する単量体としてその例を挙げれば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸アリル、プロピオン酸アリルの如き脂肪族カルボン酸ビニルあるいはアリルエステル類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の如き不飽和カルボン酸およびこれらの不飽和カルボン酸のエステル類またはアミド類、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンの如きスチレン誘導体、 α -オレフィン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-ビニルピロリドンの如きビニル基置換のヘテロ環化合物等が挙げられる。

【0054】本発明の樹脂(A)は、さらにインクジェット式製版印刷用原版の画像受理層中において、少なくともその一部が架橋されていることを特徴とする。

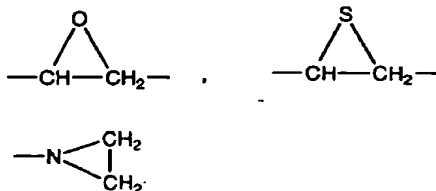
【0055】この樹脂(A)に含有される前記式(I)~(III)で示される官能基が、分解により前記親水性基を生成したときに、酸性およびアルカリ性の水溶液に対して、この樹脂は難溶もしくは不溶性の樹脂となる。

【0056】本発明においては、前記の親水性基生成官能基と共に熱および/または光で硬化反応を起こす架橋性官能基を含有する樹脂を用いて、その後の原版製造工程において架橋構造が形成されることが好ましい。

【0057】この架橋性官能基は、分子間で化学反応を生じ化学結合を形成し得るものであればいずれのものでも良い。すなわち、縮合反応、付加反応等による分子間の結合あるいは重合反応による架橋等を熱および/または光によって生じさせる反応様式を利用することができる。具体的には、解離性の水素原子を有する官能基〔例えば-COOH基、-PO₃H₂基、-OH基、-SH基、-NHR¹基(R¹は、水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基を表す)〕と

【0058】

【化13】



【0059】イソシアナート基〔保護されたイソシアナート基(ブロック化イソシアナート)を含む〕、チオイソシアナート基、環状ジカルボン酸無水物の含有基との

群から各々選ばれた官能基の組み合わせを少なくとも1組含有する場合、あるいは-CONHCH₂OR²〔C、R²は水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基を表す〕、Si(OR³)₁(R³)_k〔R³はR¹と同じ炭素数1~4のアルキル基を表す。但し(1+k=3)、1は2または3、kは0または1を表す〕または重合性二重結合基等が挙げられる。

【0060】さらには、例えば遠藤剛、「熱硬化性高分子の精密化(C.M.C(株)、1986年刊)、原崎勇次、「最新バインダー技術便覧」第II-1章(総合技術センター、1985年刊)、大津隆行「アクリル樹脂の合成・設計と新用途開発」(中部経営開発センター出版部、1985年刊)、大森英三「機能性アクリル系樹脂」(テクノシステム1985年刊)乾英夫、永松元太郎、「感光性高分子」(講談社、1977年刊)角田隆弘、「新・感光性樹脂」(印刷学会出版部、1981年刊)、G.E.Green and, B. P. Star R, J. Macro. Sci. Revs Macro. Chem, C21 (2), 187~273 (1981~82), C.G. Roffey, 「Photopolymerization of Surface Coatings」(A. Wiley Interscience Pub. 1982年刊)等の総説に引例された官能基・化合物等を用いることができる。

【0061】これらの架橋性官能基は、親水性基生成官能基と共に、一つの共重合成分中に含有されていても良いし、親水性基生成官能基を含有する共重合成分とは別個の共重合成分中に含有されていても良い。

【0062】これらの架橋性官能基を含有する共重合成分に相当する単量体の具体的なものとしては、例えば前記式(IV)と共重合し得る該官能基を含有するビニル系化合物であればいずれでも良い。

【0063】例えば高分子学会編「高分子データ・ハンドブック〔基礎編〕培風館(1986刊)等に記載されている。具体的にはアクリル酸、 α および/または β 置換アクリル酸(例えば α -アセトキシ体、 α -アセトキシメチル体、 α -(2-アミノメチル体、 α -クロロ体、 α -プロモ体、 α -フロロ体、 α -トリブチルシリル体、 α -シアノ体、 β -クロロ体、 β -プロモ体、 α -クロロ- β -メトキシ体、 α 、 β -ジクロロ体等)、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸半エステル酸、イタコン酸半アミド類、クロトン酸、2-アルケニルカルボン酸類(例えば2-ベンテン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-オクテン酸、4-メチル-2-ヘキセン酸、4-エチル-2-オクテン酸等)、マレイン酸、マレイン酸半エステル類、マレイン酸半アミド類、ビニルベンゼンカルボン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホ酸、ジカルボン酸類のビニル基またはアリル基の半エステル誘導体、およびこれらのカルボン酸またはスルホン酸のエステル誘導体、アミド誘導体の置換基中に該架橋性官能基を含有する化合物等が挙げられる。

【0064】本発明の樹脂における「架橋性官能基を含む共重合体成分」の割合は、該樹脂中好ましくは15～80wt%である。より好ましくは20～50wt%である。

【0065】また、本発明の画像受理層における樹脂(A)の架橋を十分にし、膜強度をより向上させるために架橋剤を添加することが好ましい。ここで、架橋剤には一般的に架橋剤として用いられる化合物を挙げることができる。具体的には、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊(1981年)、高分子学会編「高分子データハンドブック、基礎編」培風館(1986年)等に記載されている化合物を用いることができる。

【0066】例えば、有機過酸化物、有機シラン系化合物(例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤等)、ポリイソシアナート系化合物(例えば、トリイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、高分子ポリイソシアナート等)、ポリオール系化合物(例えば、1,4-ブタジオール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン等)、ポリアミン系化合物(例えば、エチレンジアミン、 γ -ヒドロキシプロピル化エチレンジアミン、フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、変性脂肪族ポリアミン類等)、チタネートカップリング系化合物(例えばテトラブトキシチタネート、テトラクロロエポキシチタネート、イソプロピルトリスチアロイルチタネート等)、アルミニウムカップリング系化合物(例えばアルミニウムブチレート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムオキシドオクテート(アルミニウムトリス(アセチルアセテート))等)、ポリエポキシ基含有化合物およびエポキシ樹脂(例えば、垣内弘編著「新エポキシ樹脂」昭晃堂(1985年刊)、橋本邦之編著「エポキシ樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、メラミン樹脂(例えば、三輪一郎、松永英夫編著「ユリアメラミン樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、ポリ(メタ)クリレート系化合物(例えば、大河原信、三枝武夫、東村敏延編著「オリゴマー」講談社(1976年刊)、大森英三「機能性アクリル系樹脂」テクノシステム(1985年刊)等に記載された化合物類)が挙げられる。これらの架橋剤の添加量は樹脂の架橋性官能基を含む共重合体成分に対し、0.1～50mol%、より好ましくは0.5～10mol%程度が好ましい。

【0067】本発明では、画像受理層中での架橋反応を促進させるために、必要に応じて反応促進剤を添加してもよい。

【0068】架橋反応が官能基間の化学結合を形成する反応様式の場合には、例えば有機酸類(酢酸、プロピオン酸、酪酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等)、フェノール類(フェノール、クロロフェノール、ニトロフェノール、シアノフェノール、プロモフェノール、ナフトール、ジクロロフェノール等)、有機金属化合物(アセチルアセトナートジルコニウム塩、アセチルアセトンジルコニウム塩、アセチルアセトコバルト塩、ジラウリン酸ジブトキシスズ等)、ジチオカルバミン酸化合物(ジエチルジチオカルバミン酸塩等)、チノウラムジスルフィド化合物(テトラメチルチノウラムジスルフィド等)、カルボン酸無水物(無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、ブチルコハク酸無水物、3,3',4,4'-テトラカルボン酸ベンゾフェノンジ無水物、トリメリット酸無水物等)等が挙げられる。架橋反応が重合性反応様式の場合には、重合開始剤(過酸化物、アゾビス系化合物等)が挙げられる。これらの反応促進剤の添加量は前記架橋剤の0.05～30mol%、より好ましくは0.1～20mol%程度が好ましい。

【0069】本発明に供される画像受理層は、上述の樹脂(A)および架橋を促進する他の化合物と共に無機顔料を含有することが好ましい。

【0070】本発明に供される無機顔料としては、例えば、酸化チタン、カオリン、雲母類、タルク、ケイソウ土、クレー、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、シリカ、アルミナ等が挙げられる。

【0071】これらの無機顔料粒子は、通常その平均粒子径が0.05～5 μ mであることが好ましく、さらには、0.1～3 μ mが好ましい。

【0072】画像受理層における全組成物量100重量部に対して、無機顔料の好ましい使用割合は、50wt%～90wt%であり、より好ましくは70wt%～85wt%である。各画像受理層中の顔料と樹脂の割合は、一般に顔料100重量部に対して、樹脂が10～50重量部の割合であり、好ましくは、13～30重量部の割合である。

【0073】この範囲において、画像受理層の膜強度がより一層向上し、印刷時における膜強度の保持が十分になされると共に、顔料粒子の存在により、膜表面に適度な凹凸が、膜中に適切な空隙がそれぞれ保持されることで、この画像受理層上に形成されたインク画像部が、十分な密着面積の向上とアンカー効果により、画像部が画像受理層と十分に密着し、印刷枚数が多くなっても画像の欠損を生じることなく十分な耐刷性を得ることができ

る。なお、この画像受理層の空孔率は通常3〜50vol %、好ましくは10〜40vol %程度のものが好ましい。

【0074】さらには、表面の凹凸性と、膜中の空隙によって、印刷時の印刷版としての水の保持が十分になされ、高い親水性の維持が可能となり、印刷物の地汚れが抑制される。

【0075】画像受理層の表面の平滑度は、ベック平滑度で30〜400（秒/10cc）が好ましく、より好ましくは45〜300（秒/10cc）である。また、画像受理層の膜の空隙は、5〜50vol %が好ましく、より好ましくは15〜40vol %である。

【0076】本発明の画像受理層において、樹脂（A）は、画像受理層組成物を塗布した後、光および/または熱硬化されることが好ましい。熱硬化を行なうためには、例えば、乾燥条件を従来の受理層作製時の乾燥条件より厳しくする。例えば、乾燥条件を高温度および/または長時間とするか、あるいは塗布溶剤の乾燥後、更に加熱処理することが好ましい。例えば60℃〜150℃で5〜120分間処理する。上述の反応促進剤を併用すると、より穏やかな条件で処理することができる。

【0077】また、樹脂中の特定の官能基を光硬化してもよく、光照射で硬化する方法としては、化学的活性光線で光照射する工程を入れるようにすればよい。化学的活性光線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、 γ 線、 α 線などいずれでもよいが、好ましくは紫外線、より好ましくは波長310nmから波長500nmの範囲の光線である。

【0078】一般には低圧、高圧あるいは超高圧の水銀ランプ、ハロゲンランプなどが用いられる。光照射の処理は通常5cm〜50cmの距離から10秒〜10分間の照射で充分に行なうことができる。

【0079】本発明における画像受理層の厚さは、原版1m²当りの画像受理層組成物の塗布量（乾燥後）で示して3〜30g程度とすることが好ましい。

【0080】本発明の画像受理層は耐水性支持体上に設けられる。耐水性支持体としては、耐水化処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等を用いることができる。

【0081】本発明に供せられる支持体は、画像受理層に隣接する側の表面の平滑性が、ベック平滑度で300（秒/10cc）以上、好ましくは900〜3000（秒/10cc）に調整されていることが好ましく、より好ましくは1000〜3000（秒/10cc）であることが好ましい。

【0082】このように規制された耐水性支持体の高平滑な表面とは、画像受理層が直接塗布される面のことをいい、例えば支持体上に後述するアンダー層、オーバーコート層を設ける場合には、そのアンダー層、オーバー

コート層の表面のことをいう。

【0083】これにより支持体の表面の凹凸を受けることなく上記のように表面状態が調整された画像受理層が十分に保持され、より一層の画質向上が可能となる。

【0084】上記平滑度の範囲に設定する方法としては、種々従来公知の方法を用いることができる。具体的には、基体表面を樹脂により、溶融接着する方法、高平滑の熱ローラーによるカレンダー強化法等の方法により、支持体の表面のベック平滑度を調整する方法等を挙げることができる。

【0085】上記樹脂を溶融接着する方法として、本発明においては、好ましくは押出ラミネート法によって被覆されることが好ましい。この押出ラミネート法によって被覆することにより、所望の平滑度に調整した支持体を作ることができる。押出ラミネート法とは樹脂を溶融し、これをフィルムにしてから直ちに原紙に圧着後、冷却してラミネートする方法であり、種々の装置が知られている。

【0086】このようにしてラミネートされる樹脂層の厚さは製造安定性の点から10 μ m以上、好ましくは10 μ m〜30 μ mである。

【0087】ここで、上記樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、およびそれらの共重合体を挙げることができる。また、これらの樹脂を2種以上使用することもできる。このなかでも、好ましくはポリエチレン系樹脂である。ポリエチレン系樹脂の中でも、低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの混合物が特に好ましい。これにより、被覆膜均一性があり、耐熱性に優れるようになる。さらに、この混合物を用いることにより、樹脂層に後述するような導電性物質を添加した場合、より導電性が優れるようになる。

【0088】上記の低密度ポリエチレンとしては、密度0.915〜0.930g/cc、メルトインデックス；1.0〜30g/10分のもものが好ましく、高密度ポリエチレンとしては密度；0.940〜0.970g/cc、メルトインデックス；1.0〜30g/10分のもものが好ましい。ブレンド比率としては、低密度ポリエチレン10〜90wt%、高密度ポリエチレン90〜10wt%が好ましい。

【0089】また、基体として原紙を用いる場合には原紙と上記樹脂層との接着力を向上させるため、予め原紙上にエチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーアクリロニトリルーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリロニトリルーメタクリル酸共重合体などのポリエチレン誘導体を塗布したり、原紙の表面をコロナ放電処理しておくことが好ましい。別法として、特開昭49-24126号、同5

2-36176号、同52-121683号、同53-2612号、同54-111331号および特公昭51-25337号の各公報に記載されている表面処理を原紙に施すこともできる。

【0090】他の方法として挙げられるカレンダー強化方法は、例えば後述の紙等の基体もしくは基体上にアンダー層を形成した支持体にカレンダー処理することにより達成される。ここでカレンダー処理条件は、基体やアンダー層の組成によって適宜コントロールされるもので、金属製ロール、樹脂ロール、コットンロール等のロールの種類および組合せ、カレンダーロールの段数、ロールニップ圧、ロール表面温度等の条件を適宜選定することができる。

【0091】また、本発明では上記のように支持体と画像受理層との間に耐水性および層間接着性を向上する目的でアンダー層を、また画像受理層とは反対の支持体面にカール防止を目的としてバックコート層（裏面層）を設けることができるが、バックコート層は、その平滑度が150〜700（秒/10cc）の範囲であることが好ましい。

【0092】これにより、印刷版を、オフセット印刷機に給版する場合に、ズレやスベリを生じることなく正確に印刷機にセットされる。

【0093】このような支持体のアンダー層とバックコート層の平滑度をそれぞれに調整する場合には、例えばアンダー層形成後に一旦カレンダー処理を行ない、バックコート層形成後再度カレンダー処理をするというように、カレンダー処理の工程を複数回実施したり、また、後述するようなアンダー層およびバックコート層の例えば顔料の割合・粒度等の組成上の調整とカレンダー処理条件の調整との組合せにより平滑度をコントロールすることが望ましい。

【0094】本発明の原版に供せられる基体としては例えば木材パルプ紙、合成パルプ紙、木材パルプと合成パルプの混抄紙、不織布、プラスチックフィルム、布、金属シート、これらの複合シート状物等の基体をそのまま用いることができる。また、本発明で特定する平滑度を得るために、および耐水性、その他特性を調整するために、上記基体上に後述のアンダー層やバックコート層に使用される疎水性樹脂、水分散性または水溶性樹脂や顔料等からなる塗料が含まれ処理されていてもよい。

【0095】本発明においては、平版印刷用原版に要求される例えば記録特性、耐水性、耐久性等の印刷適性を満たすとともに、前記のように所望の平滑度に調整すべく前記基体上にアンダー層およびバックコート層を設けた支持体を用いることが好ましい。このようなアンダー層およびバックコート層は、樹脂、顔料等を含む塗液を支持体上に塗布・乾燥したり、ラミネートすることにより形成される。ここで使用される樹脂としては、各種の樹脂が適宜選択して用いられる。具体的には、疎水

性樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等が挙げられ、親水性樹脂としては例えばポリビニルアルコール系樹脂、セルロース誘導体、でんぷんおよびその誘導体、ポリアクリルアミド系樹脂、スチレン無水マレイン酸系共重合体等が挙げられる。

【0096】また、顔料としてはクレー、カオリン、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、雲母類等が挙げられる。これら顔料は所望の平滑度を達成するために、その粒度を適宜選択して用いることが好ましく、例えばアンダー層においては比較的高度の平滑性が要求されることから、小粒径のものや大粒子をカットして具体的には8 μm 以下、好ましくは0.5〜5 μm 程度の粒度の顔料が好ましく用いられる。また、バックコート層においてはアンダー層と比べて低めの平滑度が要求されることから、粒度の大きめのもの、具体的には0.5〜10 μm 程度の粒度の顔料が好ましく用いられる。なお、上記のような顔料は樹脂100重量部に対して、アンダー層においては80〜150重量部、バックコート層においては80〜200重量部の割合で使用されるのが好ましい。なお、アンダー層およびバックコート層は優れた耐水性を得るために、例えばメラミン系樹脂、ポリアミドエピクロルヒドリン系樹脂等の耐水化剤を含有することが効果的である。なお、上記の粒径は走査型電子顕微鏡（SEM）写真により測定することができる。また、粒子が球状でないときは投影面積を円に換算して求めた直径である。

【0097】本発明の平版印刷用原版を作るには一般に、支持体の一方の面に、必要であればアンダー層成分を含む溶液を塗布乾燥してアンダー層を形成し、さらに必要であれば他方の面にバックコート層成分を含む溶液を塗布乾燥してバックコート層を形成した後、画像受理層成分を含む塗布液を塗布乾燥して画像受理層を形成すればよい。なお、画像受理層、アンダー層、バックコート層の塗布量は、それぞれ1〜30g/m²、特に6〜20g/m²が適当である。

【0098】さらに好ましくは、アンダー層もしくはバックコート層を設けた耐水性支持体の膜厚としては、90〜130 μm の範囲、好ましくは100〜120 μm の範囲である。

【0099】以下に本発明に用いられる油性インクについて説明する。

【0100】本発明に供される油性インクは、電気抵抗10⁹Ωcm以上かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子を分散してなるものである。

【0101】本発明に用いる電気抵抗10⁹Ωcm以上、

かつ誘電率3.5以下の非水溶媒として好ましくは直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、または芳香族炭化水素、およびこれらの炭化水素のハロゲン置換体がある。例えばオクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、アイソパー-E、アイソパー-G、アイソパー-H、アイソパー-L（アイソパー；エクソン社の商品名）、シェルゾール70、シェルゾール71（シェルゾール；シェルオイル社の商品名）、アムスコOMS、アムスコ460溶剤（アムスコ；スピリッツ社の商品名）等を単独あるいは混合して用いる。なお、このような非水溶媒の電気抵抗の上限値は $10^{16} \Omega \text{cm}$ 程度であり、誘電率の下限値は1.9程度である。

【0102】用いる非水溶媒の電気抵抗を上記範囲とするのは、電気抵抗が低くなると、インクの電気抵抗が適正にならず、電界によるインクの吐出が悪くなるからであり、誘電率を上記範囲とするのは、誘電率が高くなるとインク中で電界が緩和されやすくなり、これによりインクの吐出が悪くなりやすくなるからである。

【0103】上記の非水溶媒中に、分散される樹脂粒子としては、35℃以下の温度で固体で非水溶媒との親和性のよい疎水性の樹脂の粒子であればよいが、更にそのガラス転移点が-5℃~110℃もしくは軟化点33℃~140℃の樹脂（P）が好ましく、より好ましくはガラス転移点10℃~100℃もしくは38℃~120℃であり、さらに好ましくはガラス転移点15℃~80℃、もしくは軟化点38℃~100℃である。

【0104】このようなガラス転移点もしくは軟化点の樹脂を用いることによって、印刷原版の画像受理層表面と樹脂粒子との親和性が増し、また印刷原版上での樹脂粒子同士の結合が強くなるので、画像部と画像受理層との密着性が向上し、耐刷性が向上する。これに対し、ガラス転移点もしくは軟化点が低くなっても高くなっても画像受理層表面と樹脂粒子の親和性が低下したり、樹脂粒子同士の結合が弱くなってしまう。

【0105】樹脂（P）の重量平均分子量Mwは、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 8 \times 10^5$ 、より好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ である。

【0106】このような樹脂（P）として具体的には、オレフィン重合体および共重合体（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-メタクリレート共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等）、塩化ビニル共重合体（例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等）、塩化ビニリデン共重合体、アルカン酸ビニル重合体および共重合体、アルカン酸アリル重合体および共重合体、

スチレンおよびその誘導体の重合体ならびに共重合体（例えばブタジエン-スチレン共重合体、イソブレン-スチレン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等）、アクリロニトリル共重合体、メタクリロニトリル共重合体、アルキルビニルエーテル共重合体、アクリル酸エステル重合体および共重合体、メタクリル酸エステル重合体および共重合体、イタコン酸ジエステル重合体および共重合体、無水マレイン酸共重合体、アクリルアミド共重合体、メタクリルアミド共重合体、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ケトン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、水酸基およびカルボキシル基変性ポリエステル樹脂、ブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、ロジン系樹脂、水素添加ロジン樹脂、石油樹脂、水素添加石油樹脂、マレイン酸樹脂、テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、クロマン-インデン樹脂、環化ゴム-メタクリル酸エステル共重合体、環化ゴム-アクリル酸エステル共重合体、窒素原子を含有しない複素環を含有する共重合体（複素環として例えば、フラン環、テトラヒドロフラン環、チオフェン環、ジオキサン環、ジオキソフラン環、ラクトン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、1,3-ジオキセタン環等）、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0107】本発明の油性インクにおける分散された樹脂粒子の含有量は、好ましくはインク全体の0.5~50wt%、より好ましくは1~20wt%である。含有量が少なくなるとインクと印刷原版の画像受理層との親和性が得られにくくなって良好な画像が得られなくなったり、耐刷性が低下したりするなどの問題が生じやすくなり、一方、含有量が多くなると均一な分散液が得られにくくなったり、吐出ヘッドでのインクの目詰まりが生じやすく、安定なインク吐出が得られにくいなどの問題がある。

【0108】本発明に供される油性インク中には、前記の分散樹脂粒子とともに、製版後の版を検版する等のために着色成分として色材を含有させることが好ましい。

【0109】色材としては、従来から油性インク組成物あるいは静電写真用液体現像剤に用いられている顔料および染料であればどれでも使用可能である。

【0110】顔料としては、無機顔料、有機顔料を問わず、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用することができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、チオイ

ンジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料、等の従来公知の顔料を特に限定することなく用いることができる。

【0111】染料としては、アゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノンイミン染料、キサンテン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、フタロシアニン染料、金属フタロシアニン染料、等の油性染料が好ましい。

【0112】これらの顔料および染料は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせ使用することも可能であるが、インク全体に対して0.01～5重量%の範囲で含有されることが望ましい。

【0113】これらの色材は、分散樹脂粒子とは別に色材自身を分散粒子として非水溶媒中に分散させてもよいし、分散樹脂粒子中に含有させてもよい。含有させる場合、顔料などは分散樹脂粒子の樹脂材料で被覆して樹脂被覆粒子とする方法などが一般的であり、染料などは分散樹脂粒子の表面部を着色して着色粒子とする方法などが一般的である。

【0114】本発明の非水溶媒中に、分散された樹脂粒子、更には着色粒子等を含めて、これらの粒子の平均粒径は0.05 μm ～5 μm が好ましい。より好ましくは0.1 μm ～1.0 μm であり、更に好ましくは0.1 μm ～0.5 μm の範囲である。この粒径はCAPA-500（堀場製作所（株）製商品名）により求めたものである。

【0115】本発明に用いられる非水系分散樹脂粒子は、従来公知の機械的粉碎方法または重合造粒方法によって製造することができる。機械的粉碎方法としては、必要に応じて、樹脂粒子とする材料を混合し、溶解、混練を経て従来公知の粉碎機で直接粉碎して、微粒子とし、分散ポリマーを併用して、更に湿式分散機（例えばボールミル・ペイントシェーカー、ケデイミル、ダイノミル等）で分散する方法、樹脂粒子成分となる材料と、分散補助ポリマー（または被覆ポリマー）を予め混練して混練物とした後粉碎し、次に分散ポリマーを共存させて分散する方法等が挙げられる。具体的には、塗料または静電写真用液体現像剤の製造方法を利用することができ、これらについては、例えば、植木憲二監訳「塗料の流動と顔料分散」共立出版（1971年）、「ソロモン、塗料の科学」、「Paint and Surface Coating Theory and Practice」、原崎勇次「コーティング工学」朝倉書店（1971年）、原崎勇次「コーティングの基礎科学」槇書店（1977年）等の成書に記載されている。

【0116】また、重合造粒法としては、従来公知の非水系分散重合方法が挙げられ、具体的には、室井宗一監修「超微粒子ポリマーの最新技術」第2章、CMC出版（1991年）、中村孝一編「最近の電子写真現像システム

とトナー材料の開発・実用化」第3章、（日本科学情報（株）1985年刊）、K.E.J.Barrett「Dispersion Polymerization in Organic Media」John Wiley（1975年）等の成書に記載されている。

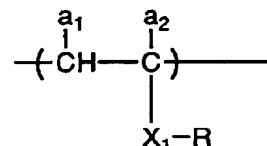
【0117】通常、分散粒子を非水溶媒中で分散安定化するために、分散ポリマーを併用する。分散ポリマーは非水溶媒に可溶性の繰返し単位を主成分として含有し、かつ平均分子量が、重量平均分子量Mwで $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ が好ましく、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲である。

【0118】本発明に供される分散ポリマーの好ましい可溶性の繰返し単位として、下記式（V）で示される重合成分が挙げられる。

【0119】

【化14】

一般式(I)



【0120】式（V）において、 X_1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ または $-\text{O}-$ を表す。

【0121】Rは、炭素数10～32のアルキル基またはアルケニル基を表し、好ましくは炭素数10～22のアルキル基またはアルケニル基を表し、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、無置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよい。

【0122】具体的には、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等が挙げられる。

【0123】 a_1 および a_2 は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、炭素数1～3のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）、 $-\text{COO}-\text{Z}^1$ または $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{Z}^1$ （ Z^1 は、水素原子または置換されていてもよい炭素数22以下の炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基、アリール基等）を表す）を表す。

【0124】 Z^1 は、具体的には、水素原子のほか、炭化水素基を表し、好ましい炭化水素基としては、炭素数1～22の置換されてもよいアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、

2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブロモプロピル基等)、炭素数4~18の置換されてもよいアルケニル基(例えば、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等)、炭素数5~8の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基等)、および炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、プロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、プロピオアミドフェニル基、ドデシロイルアミドフェニル基等)が挙げられる。

【0125】分散ポリマーにおいて式(V)で示される繰返し単位とともに、他の繰返し単位を共重合成分として含有してもよい。他の共重合成分としては、式(V)の繰返し単位に相当する単量体と共重合可能な単量体よりなるものであればいずれの化合物でもよい。

【0126】分散ポリマーにおける式(V)で示される重合体成分の存在割合は、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは60重量%以上である。

【0127】これらの分散ポリマーの具体例としては、実施例で使用されている分散安定用樹脂(Q-1)、(Q-2)、(Q-3)等が挙げられ、また市販品(ソルプレン1205、旭化成(株)製)を用いることもできる。

【0128】分散ポリマーは、前記の樹脂(P)粒子を乳化物(ラテックス)等として製造するときには重合に際し予め添加しておくことが好ましい。

【0129】分散ポリマーを用いるときの添加量はインク全体に対し0.05~4wt%程度とする。

【0130】本発明の油性インク中の分散樹脂粒子および着色粒子(あるいは色材粒子)は、好ましくは正荷電または負荷電の検電性粒子である。

【0131】これら粒子に検電性を付与するには、湿式静電写真用現像剤の技術を適宜利用することで達成可能である。具体的には、前記の「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」139~148頁、電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」497~505頁(コロナ社、1988年刊)、原崎勇次「電子写真」16(No. 2)、44頁(1977年)等に記載の検電材料および他の添加剤を用いることで行なわれる。

【0132】具体的には、例えば、英国特許第893429号、同第934038号、米国特許第1122397号、同第3900412号、同第4606989号、特開昭60-179751号、同60-185963号、特開平2-13965号等に記載されている。

【0133】上述のような荷電調節剤は、担体液体である分散媒1000重量部に対して0.001~1.0重量部が好ましい。更に所望により各種添加剤を加えてもよく、それら添加物の総量は、油性インクの電気抵抗によってその上限が規制される。即ち、分散粒子を除去した状態のインクの電気抵抗が $10^9 \Omega \text{cm}$ より低くなると良質の連続階調像が得られ難くなるので、各添加物の添加量を、この限度内でコントロールすることが必要である。

【0134】次に、前記した平板印刷原版(以下「マスター」とも称する)上に画像を形成する方法を説明する。このような方法を実施する装置系としては例えば図1に示すものがある。

【0135】図1に示す装置系は油性インクを使用するインクジェット記録装置1を有するものである。

【0136】図1のように、まず、マスター2に形成すべき画像(図形や文章)のパターン情報を、コンピュータ3のような情報供給源から、バス4のような伝達手段を通し、油性インクを使用するインクジェット記録装置1に供給する。記録装置1のインクジェット記録用ヘッド10は、その内部に油性インクを貯え、記録装置1内にマスター2が通過すると、前記情報に従い、インクの微小な液滴をマスター2に吹き付ける。これにより、マスター2に前記パターンでインクが付着する。

【0137】こうしてマスター2に画像を形成し終え、製版マスター(製版印刷原版)を得る。

【0138】図1の装置系におけるようなインクジェット記録装置の構成例を図2および図3に示す。図2および図3では図1と共通する部材は共通の符号を用いて示している。

【0139】図2はこのようなインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図であり、図3はヘッドの部分断面図である。

【0140】インクジェット記録装置に備えられているヘッド10は、図2、図3に示されるように、上部ユニット101と下部ユニット102とで挟まれたスリットを有し、その先端は吐出スリット10aとなっており、

スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には油性インク11が満たされた状態になっている。

【0141】ヘッド10では、画像のパターン情報のデジタル信号に従って、吐出電極10bに電圧が印加される。図2に示されるように、吐出電極10bに対向する形で対向電極10cが設置されており、対向電極10c上にはマスター2が設けられている。電圧の印加により、吐出電極10bと、対向電極10cとの間には回路が形成され、ヘッド10の吐出スリット10aから油性インク11が吐出され対向電極10cに設けられたマスター2上に画像が形成される。

【0142】吐出電極10bの幅は、高画質の画像形成、例えば印字を行うためにその先端はできるだけ狭いことが好ましい。

【0143】例えば油性インクを図3のヘッド10に満たし、先端が20 μ m幅の吐出電極10bを用い、吐出電極10bと対向電極10cの間隔を1.5mmとして、この電極間に3KVの電圧を0.1ミリ秒印加することで40 μ mのドットの印字をマスター2上に形成することができる。

【0144】以上のようにして、平板印刷用原版上に、油性インクを使用したインクジェット方式で画像形成して得られた製版マスターを不感脂化処理液で表面処理して非画像部を不感脂化して印刷版が作成される。

【0145】不感脂化処理するためには、処理液による反応の他に化学的光学活線による脱保護反応を用いても良く、またこれらを併用しても良い。すなわち、不感脂化処理により架橋された樹脂(A)中には、 $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基の官能基が分解し、水に対して難溶または不溶となる。

【0146】処理液は通常所定のpHに調整された水溶液を用いる。pHの調整には、公知のpH調整剤を用いることができる。適用されるpH域は酸性～中性～アルカリ性のいずれでも良いが、処理液の防錆性を勘案すると、pH8以上のアルカリ性領域が好ましい。アルカリ性処理液とする化合物としては、従来公知の無機化合物または有機化合物のいずれでも良く、例えば、炭酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、有機アミン化合物等を単独または混合して用いることができる。

【0147】さらには、親水性反応を迅速化するために併用できる化合物として、パーソン(Pearson)の求核定数n[R. G. Pearson & H. Sobel, J. Amer. Chem. Soc., 90, 319 (1968)]が5.5以上の値を有する置換基を含有し、かつ蒸留水100重量部中に1重量部以上溶解する求核性化合物が挙げられる。

【0148】具体的な化合物としては、例えばヒドラジン、ヒドロキシルアミン、亜硫酸塩(アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、亜鉛塩等)チオ硫酸鉛等が挙げられ、また、分子内にヒドロキシル塩、カルボキシ

ル塩、スルホ基、ホスホ基、アミノ基から選ばれた少なくとも1つの極性基を含有するメルカプト化合物、ヒドラジド化合物、スルフィン酸化合物、第1級アミン化合物、第2級アミン化合物等が挙げられる。

【0149】例えばメルカプト化合物として、2-メルカプトエタノール、2-メルカプトエチルアミン、N-メチル-2-メルカプトエチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メルカプトエチルアミン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトベンゼンカルボン酸、2-メルカプトエンスルホン酸、2-メルカプトエチルホスホン酸、メルカプトベンゼンスルホン酸、2-メルカプトプロピオニルアミノ酢酸、2-メルカプト-1-アミノ酢酸、1-メルカプトプロピオニルアミノ酢酸、1, 2-ジメルカプトプロピオニルアミノ酢酸、2, 3-ジヒドロキシプロピルメルカプタン、2-メチル-2-メルカプト-1-アミノ酢酸等を、スルフィン酸化合物として、2-ヒドロキシエチルスルフィン酸、3-ヒドロキシプロパンスルフィン酸、4-ヒドロキシブタンスルフィン酸、カルボキシベンゼンスルフィン酸、ジカルボキシベンゼンスルフィン酸等を、ヒドラジド化合物として、2-ヒドラジノエタノールスルホン酸、4-ヒドラジノブタンスルホン酸、ヒドラジノベンゼンスルホン酸、ヒドラジノ安息香酸、ヒドラジノベンゼンカルボン酸等を、第1級または第2級アミン化合物として、例えばN-(2-ヒドロキシエチル)アミン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、トリ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミン、N, N-ジ(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミン、2-アミノプロピオン酸、アミノ安息香酸、アミノピリジン、アミノベンゼンカルボン酸、2-ヒドロキシエチルモルホリン、2-カルボキシエチルモルホリン、3-カルボキシピペラジン等を挙げることができる。

【0150】これら処理液中の求核性化合物の存在量は好ましくは0.05～10モル/リットル、より好ましくは0.1～5モル/リットルである。また、処理液のpHは8以上が好ましい。

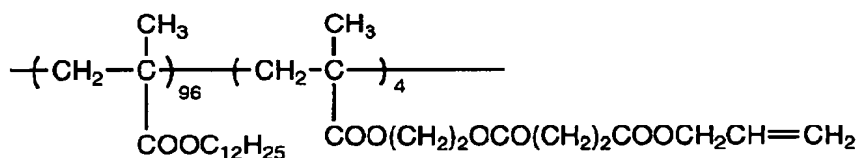
【0151】処理液は、上記した求核性化合物およびpH調整剤以外に、他の化合物を含有しても良い。このように、水に可溶性の有機溶媒としては、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、アロパギルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルアルコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルテトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等)、エーテル類(ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロピラン等)、アミド類(ジメチルホル

ムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、ギ酸エチル、スルホラン、テトラメチル尿素等)等が挙げられる。これらは単体または2種以上を混合して用いても良い。

【0152】また、界面活性剤を水100重量部中に0.1~20重量部含有しても良い。界面活性剤としては、従来公知のアニオン性、カオチン性またはノニオン性の各界面活性剤が挙げられる。例えば、堀口博「新界面活性剤」(1975年刊)三共出版(株)、小田良平、寺村一広「界面活性剤の合成とその応用」(1980年刊)横書店等に記載されている化合物を用いることができる。さらに、処理液の保存時の防腐性、防黴性向上のために、従来公知の防腐性化合物、防黴性化合物を併用しても良い。処理の温度は15~60℃、浸漬時間は10秒~5分間が好ましい。さらに処理時に、超音波の適用または機械的な摺動(ブラシなどでこする等)等の物理的操作を併用しても良い。

【0153】他方、化学的活性光線の照射により、脱保護反応する場合に用いられる光線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、 γ 線、 α 線等いずれでも良いが、好ましくは紫外線、より好ましくは波長310nm~500nmの範囲の光線である。一般には高压または超高压の水銀ランプ等が用いられる。光照射処理は通常5cm~50cmの距離から10秒~10分間の照射で十分に行うことができる。このようにして光照射した後、上記のような水溶性溶液中に浸漬することで容易に印刷版とすることができる。

分散安定用樹脂(Q-1)



Mw5X10⁴ (数値は重量比)

【0159】製造例2

樹脂粒子(PL-2)の製造

下記構造の分散安定用樹脂(Q-2)14g、およびアイソパーG382gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度50℃に加温した。これに、メチルメタクリレート20g、メチルアクリレート80gおよび2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)(略称A.C.P.P.)0.8gの混合物を滴下時間1時間で滴下し、そのまま更に1時間反応した。更にA.C.P.P.0.8gを加え2時間反応し、次にA.I.V.N.0.8gを加えて温度80℃に加温し2時

【0154】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明を詳細に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0155】まず、インク用樹脂粒子(PL)の製造例について示す。

【0156】製造例1

樹脂粒子(PL-1)の製造

下記構造の分散安定用樹脂(Q-1)10g、酢酸ビニル100gおよびアイソパーH384gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度70℃に加温した。重合開始剤として2,2'-アゾビス(イソバレロニトリル)(略称A.I.V.N.)0.8gを加え、3時間反応した。開始剤を添加して20分後に白濁を生じ、反応温度は88℃まで上昇した。更に、この開始剤0.5gを加え、2時間反応した後、温度を100℃に上げ2時間撹拌し未反応の酢酸ビニルを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率90%で平均粒径0.23 μ mの単分散性良好なラテックスであった。粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製)で測定した。

【0157】上記白色分散物の一部を、遠心分離機(回転数1 \times 10⁴ r.p.m.、回転時間60分)にかけて、沈降した樹脂粒子分を、捕集・乾燥した。樹脂粒子分の重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算GPC値)は2 \times 10⁵、ガラス転移点(Tg)は38℃であった。

【0158】

【化15】

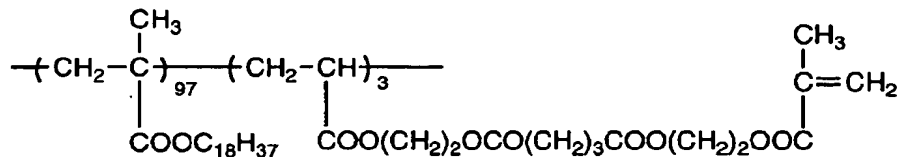
間、さらにA.I.V.N.0.5gを加えて2時間反応を行なった。

【0160】次に、温度100℃に加温し、減圧度10~20mmHg下に未反応単量体を留去した後、冷却し、200メッシュナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率98%で平均粒径0.17 μ mの単分散性良好なラテックスであった。樹脂粒子分のMwは2 \times 10⁵、Tgは30℃であった。

【0161】

【化16】

分散安定用樹脂(Q-2)

Mw 6×10^4 (数値は重量比)

【0162】製造例3

樹脂粒子(PL-3)の製造

下記構造の分散安定用樹脂(Q-3) 12g、およびアイソパーH553gの混合溶液を窒素気流下撈拌しながら温度50℃に加熱した。

【0163】これに、メチルメタクリレート50g、エチルアクリレート50g、3-メルカプトプロピオン酸メチル1.3gおよびA.C.P.P. 1.0gの混合物を滴下時間30分で滴下し、そのまま更に1.5時間反応した。更に、A.C.P.P.O. 8gを加え2時間

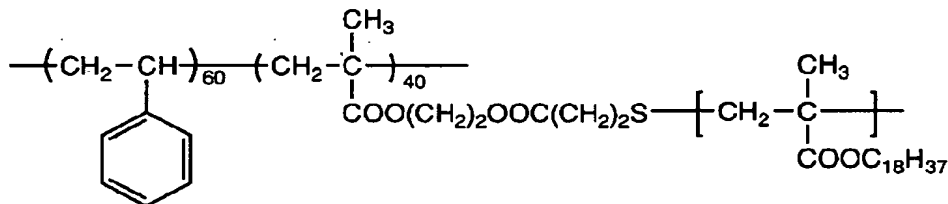
反応し、次にA.I.V.N.O. 8gを加えて温度80℃に設定し2時間、更にA.C.P.P.O. 5gを加えて2時間反応を行なった。

【0164】冷却後200メッシュのナイロン布を通して得られた白色分散物は重合率99%で平均粒径0.15μmの単分散良好なラテックスであった。樹脂粒子分のMwは 3×10^4 でTgは37℃であった。

【0165】

【化17】

分散安定用樹脂(Q-3)

Mw 6×10^4 [グラフト部のMw 1×10^4] (数値は重量比)

【0166】製造例4

樹脂粒子(PL-4)の製造

熱可塑性樹脂(A)として軟化点45℃のスチレン-ブタジエン共重合体[(48/52)重量比](ソルブレン303、旭化成(株)製)固形分を粉砕機トリオブレNDERで粗粉砕し、この粉砕物5g、分散安定用樹脂(ソルブレン1205、旭化成(株)製)4gおよびアイソパーH51gを直径約4mmのガラスビーズをメディアとするペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に仕込み、20分間予備分散した。この予備分散物を、直径0.75~1mmのガラスビーズをメディアとするダイノミルKDL型(シンマルエンタープライゼス(株)製)を用い、4500r.p.m.で6時間湿式分散した。これらを200メッシュナイロン布を通して得られた白色分散物の平均粒径は0.35μmのラテックスであった。樹脂粒子分のMwは 1×10^5 であった。

【0167】次に平板印刷版についての実施例を示す。

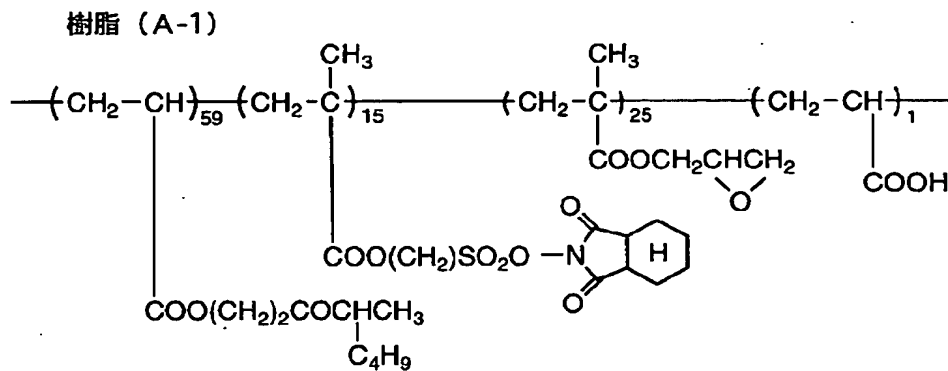
【0168】(実施例1)酸化チタン100g、下記構

造の樹脂(A-1)20gおよびトルエン250gの混合物を湿式分散機ホモジナイザー(日本精機(株)製)を用いて回転数 1×10^4 rpmで10分間分散した後、この分散物に無水フタル酸0.2gおよび0-クロロフェノール0.02gを加えて、さらに回転数 1×10^3 rpmで1分間分散した。

【0169】軽印刷用電子写真式平板印刷原版として用いられているELP-1型マスター(富士写真フイルム(株)製商品名)の支持体(支持体アンダー層の平滑度500(秒/10cc))を用い、この上に上記分散物をワイヤーバーを用いて塗布し、100℃で30秒間加熱し、さらに140℃で1時間加熱した。得られた印刷用原版の画像受理層の塗布量は、20g/m²であり、空孔率は28%であり、その表面のベック平滑度は200(秒/10cc)であった。以上の印刷用原版をサンプルNo. 1とする。

【0170】

【化18】



Mw 7X10⁴ (重量組成比)

【0171】サンプルNo. 1において、耐水性支持体として用いたELP-1型マスター支持体の代わりに、ELP-1X型マスター（富士写真フイルム（株）製商品名）の支持体〔支持体アンダー層の平滑度1800（秒/10cc）〕を用いた他は、サンプルNo. 1と同様にして平版印刷用原版を得た。これをサンプルNo. 2とする。

【0172】さらにサンプルNo. 3として、市販されている親水性の画像受理層表面を有する直描型印刷用原版を用いた。結果を表1に示す。

【0173】サンプルNo. 1～3について画像受理層表面における水との接触角および平滑度は以下のようにして測定した。

【0174】1）印刷原版の表面に、蒸留水を2μlを乗せ、30秒後の表面接触角（度）を、表面接触角計（CA-D、協和界面科学（株）製）を用いて測定した。本値が低い程、水への濡れ性がよく、親水的であることを示す。

【0175】2）画像受理層の平滑度
印刷原版をベック平滑度試験機（熊谷理工（株）製）を用い、空気容量10ccの条件にてその平滑度（秒/10cc）を測定した。

【0176】なお、上記において示した支持体の平滑度もこれと同様にして測定したものである。

【0177】以上のように作成した平版印刷用原版のサンプルNo. 1～No. 3を用いて、パソコン出力を描画できるグラフィック社製サーボ・プロッターDA8400を改造し、ペン・プロッター部に図2に示したインク吐出ヘッドを装着し、1.5mmの間隔をおいた対向電極上に設置された平版印刷用原版に下記内容の油性インク（IK-1）を用いて印字を行ない製版した。

【0178】〈油性インク（IK-1）〉ドデシルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合比：95/5

不感脂化処理液（E-1）

PS版処理剤（DP-4 富士写真フイルム（株）製）

N、N-ジメチルエタノールアミン

143g

80g

を蒸留水で希釈し、全量を1リットルにしたもの（pH12.3）

重量比）を10g、ニグロシン10g およびシェルゾール71の30gをガラスビーズとともにペイントシェーカー（東京精機（株）製）に入れ、4時間分散し、ニグロシンの微小な分散物を得た。

【0179】インク用樹脂粒子の製造例1の樹脂粒子（PL-1）6g（固体分量として）、上記ニグロシン分散物を2.5g、FOC-1400（日産化学（株）製、テトラデシルアルコール）15g、およびオクタデセン-半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体0.08gをアイソパーGの1リットルに希釈することにより黒色油性インクを作成した。

【0180】このようにして得られた製版物の複写画像の画質を以下のようにして評価した。結果を表1に示す。

【0181】3）製版画質

得られた製版物の複写画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で観察して評価した。表中には◎、○、△、×、××で表示する。

【0182】

◎ 複写画像に全く問題がなく、細線や細文字も非常に良好

○ 複写画像に問題がなく、細線や細文字も良好

△ 細線や明朝体の細文字に微かに欠落があったり、細線や細文字に微かに滲みが発生し、やや不良

× 細線や細文字に少々欠落があったり、細線や細文字に少々滲みが発生し、不良

×× 細線や明朝体の細文字に欠落があったり、細線や細文字に滲みが発生し、極めて不良

【0183】次に、上記のように製版した後、下記内容の不感脂化処理液（E-1）中に、温度35℃で20秒間浸漬した後、十分に水洗し、平版印刷版を作成した。

【0184】

この印刷版を浸し水としてPS版用浸し水（SG-23 東京インキ（株）製）を蒸留水で130倍に希釈した水

溶液 (pH7.0) を用い、印刷機としてオリバー94型 (株) 桜井製作所製) を用い、印刷紙として中性紙を使用して、各種平板印刷用色インキで印刷した。

【0185】但し、サンプルNo. 3は、画像受理層表面は予め親水性の印刷原版であり、製版後、不感脂化处理することなく、そのまま印刷を行なった。

【0186】これらの印刷物の印刷画像を以下のようにして評価し、さらに耐刷性を以下のようにして評価した。結果を表1に示す。

【0187】4) 印刷画像

印刷10枚目の印刷物の印刷画像 (地カブリ、平網部の均一性、画像部のベタ均一性) を20倍のルーペを用いて目視評価した。表中には◎、○、△、×、××で表示する。

【0188】

◎ 複写画像に全く問題がなく、細線や細文字も非常に良好

○ 複写画像に問題がなく、細線や細文字も良好

△ 細線や明朝体の細文字に微かに欠落があったり、細線や細文字に微かに滲みが発生し、やや不良

× 細線や明朝体の細文字に少々欠落があったり、細線や細文字に少々滲みが発生し、不良

×× 細線や明朝体の細文字に欠落があったり、細線や細文字に滲みが発生し、極めて不良

5) 耐刷性

印刷物の地汚れもしくは画像の欠落が目視で判別できるまでの印刷枚数を調べた。

【0189】

【表1】

表 1

サンプル No.	原 版 特 性			製版画質	印刷画像	印刷性 (印刷枚数)
	画像受理層		支持体 平滑度 (秒/10cc)			
	水接触角 (度)	平滑度 (秒/10cc)				
1 (本発明)	102	200	500	○ (細線・文字の 再現性良好)	○	3000 以上
2 (本発明)	101	200	1800	◎ (非常に良好・細線文字が シャープに再現)	◎	3000 以上
3 (比較例)	5	200	— (不明)	×× (細線・細文字の 滲みが著しい)	××	50

【0190】表1の結果について考察する。

【0191】サンプルNo. 1～3の画像受理層表面の平滑性は、ベック平滑度ではほぼ同値とし、また、各原版の濡れ性は、サンプルNo. 1、2では、水との接触角が高く、極めて疎水性の表面であり、他方サンプルNo. 3では、水との接触角が低く、著しい親水性であった。

【0192】製版後の画質は、サンプルNo. 2が非常に良好で鮮明なものであり、またサンプルNo. 1は、細線・細文字の再現性が良好であった。即ち、画像受理層に隣接する支持体アンダー層表面の平滑性が高いほど、製版画像が良好となることを示している。しかし、サンプルNo. 3は、細線・細文字等に画像の滲みの発生が著しかった。このことは、疎水性の大きな画像受理層表面と、親油性インクとの親和性の大きさが影響しているものと推定される。

【0193】不感脂化处理して印刷版としたサンプルN

o. 1とNo. 2は、非画像部の不感脂化も十分に印刷インキの付着による地汚れは認められず3000枚以上の耐刷枚数が得られた。他方No. 3は、印刷物の耐刷性が著しく不良となった。

【0194】更に、各版を印刷版としてオフセット印刷した印刷物の画質は、サンプルNo. 1およびサンプルNo. 2は各々製版画質と同等レベルを再現し、かつこの様なものが2000枚得られた。他方サンプルNo. 3は画像が滲み、刷り込むと50枚程で、画像の欠落を生じた。また、本発明の印刷版は、色インキの種類にかかわらず、いずれの場合も3000枚以上の地汚れのない鮮明な画像の印刷物が得られた。

【0195】さらに、本発明の印刷版を用いて印刷を行った後、通常の操作のまま、つぎにPS版を用いて印刷したところ、何の問題も生じなかった。すなわち、同一印刷機をPS版などの他の平板印刷機と容易に共用でき

ることが確認された。

【0196】(実施例2)

〈耐水性支持体の作成〉基体として秤量100g/m²の上質紙を用い、基体の一方の面に下記組成のアンダー層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量10

〈アンダー層用塗料〉

・シリカゲル	10重量部
・SBRラテックス(50wt%水分散液、Tg25℃)	92重量部
・クレー(45wt%水分散液)	110重量部
・メラミン(80wt%水溶液)	5重量部
・水	191重量部

さらに、基体の他方の面に下記の組成のバックコート層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量12g/m²のバックコート層を設けた後、バックコート層の

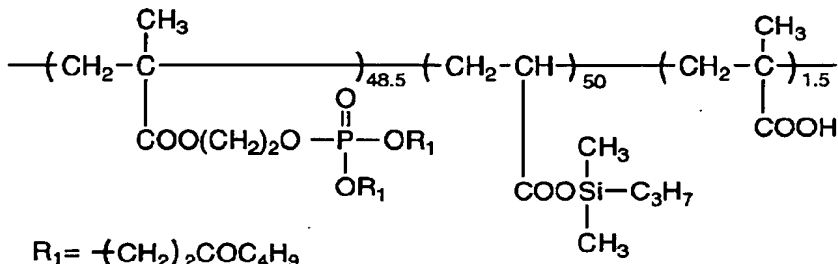
〈バックコート層用塗料〉

・カオリン(50%水分散液)	200部
・ポリビニルアルコール水溶液(10%)	60部
・SBRラテックス(固形分49%、Tg0℃)	100部
・メラミン樹脂初期縮合物	5部

(固形分80%、スミレッツレジンSR-613)

〈平版印刷用原版の作成〉酸化チタン80g、シリカゲル20g、下記構造の樹脂(A-2)21gおよびトルエン180gの混合物を、ホモジナイザーを用いて回転数1×10⁴ rpmで8分間分散した後、この分散物に無水ピロメリット酸0.3gおよびアセチルアセトンジルコニウム塩0.01gを加えてさらに回転数1×10³ rpmで1分間分散した。

樹脂(A-2)



Mw 6X10⁴

【0201】この印刷原版を、実施例1と同様にして製版した後、下記内容の不感脂化処理液E-2で処理して

・不感脂化処理液(E-2)

PS版処理剤(DP-4富士写真フイルム(株)製)	120g
ベンジルアルコール	50g
N-プロピルエタノールアミン	30g

を蒸留水で希釈し、全量を1リットルにしたもの(pH12.4)

得られた印刷物は、実施例1のサンプルNo. 2と同様に非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、このようなものが3000枚以上得られ、印刷画像、耐刷性がともに優れることがわかった。

g/m²のアンダー層を設けた。アンダー層表面の平滑度は150秒/10ccであり、カレンダー処理により平滑度を1500(秒/10cc)に調製した。

【0197】

平滑度が50(秒/10cc)程度になるようにカレンダー条件を設定してカレンダー処理を行なった。

【0198】

【0199】この分散物を、上記の耐水性支持体上にワイヤーバーを用いて塗布量15g/m²となるように、塗布し、110℃で20分間加熱し、さらに140℃で1時間加熱して、表面平滑度240(秒/10cc)の平版印刷用原版を作成した。

【0200】

【化19】

印刷版とし、オフセット印刷を行なった。

【0202】

【0203】(実施例3)

〈耐水性支持体の作成〉秤量95g/m²の上質紙の両面にエチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸共重合体(モル比65:30:5)の水性ラテックスを乾燥塗布量が0.2g/m²となるように塗布・乾燥したのち、この基体の片面に密度0.920g/cc、メルトインデックス5、

0g/10分の低密度ポリエチレン70%、密度0.950g/cc、メトルインデックス8.0g/10分の高密度ポリエチレン1.5%および導電性カーボン15%を熔融混練したペレットを用いて押し出し法により、25 μ mの厚さでラミネートして均一なポリエチレン層(表面抵抗率 $6 \times 10^9 \Omega$)を設けた。次にカレンダー処理により平滑度を2000(秒/10cc)に調整した。

〈バックコート層用塗料〉

・クレー(50%水分散液)	200重量部
・酸化澱粉(20%水溶液)	40重量部
・SBRラテックス(固形分49%、Tg10℃)	150重量部
・メラミン樹脂初期縮合物 (固形分80%、スミレッツレジンSR-613)	10重量部

次いで、ポリエチレン層の表面を5KVA \cdot sec/m²の条件でコロナ放電処理し、この上に下記組成の画像受層用塗布液を塗布、乾燥して画像受層を設けた。

【0206】〈平版印刷用原版の作成〉酸化チタン100g、下記構造の樹脂(A-3)20g、下記構造の樹

【0204】さらに基体の他方の面に下記組成のバックコート層用塗料ワイヤーバーを用いて塗布し、乾燥塗布量20g/m²のバックコート層(表面抵抗率 $8 \times 10^7 \Omega$)を設けた後、バックコート層の平滑度が450(秒/10cc)になるようにカレンダー条件を設定してカレンダー処理を行なった。

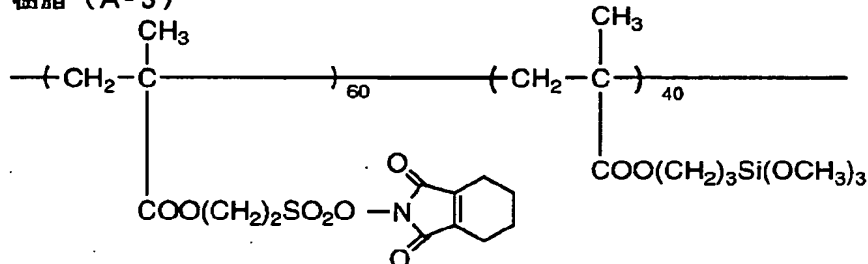
【0205】

脂(B-1)3gおよびトルエン155gの混合物を湿式分散機ケディミルを用いて回転数 1×10^4 rpmで20分間分散した。

【0207】

【化20】

樹脂(A-3)

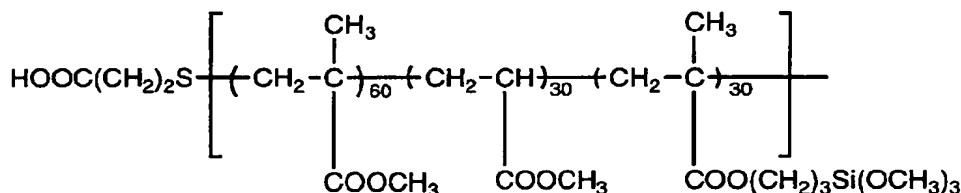


Mw 7X10⁴

【0208】

【化21】

樹脂(B-1)



Mw 9X10³

【0209】この分散物を、上記の耐水性支持体上にワイヤーバーを用いて塗布量14g/m²となるように塗布し、指触乾燥した後、温度50℃、湿度80%RHの条件下に3日間放置し膜硬化を行った。得られた平版印刷用原版の表面平滑度は180(秒/10cc)であった。

【0210】この印刷原版を、実施例1と同様にして、製版し不感脂化処理して印刷版とし、オフセット印刷を行なった。但し、実施例1で用いた油性インク(IK-

1)の代わりに、下記内容の油性インク(IK-2)を用いた。

【0211】〈油性インク(IK-2)〉被覆用樹脂としてエチルメタクリレート/ドデシルメタクリレート(85/15重量比)共重合体(樹脂のガラス転移点45℃、Mw 5×10^4 および着色顔料としてカーボンブラック#40(三菱化成(株)製)を重量比1:1にて充分に混合した後、100℃に加熱した三本ロールミル

にて溶融混練した。この混練物12g、スチレン-ブタジエン共重合体(ソルブレン1205、旭化成(株)製)4g およびアイソパーG76g よりなる混合物をダイノミルにて分散した。これによって得た濃厚液を固形分濃度が6g/リットルとなるようにアイソパーGにて希釈し、更にジオクチルスルホコハク酸ソーダを 1×10^{-4} モル/リットルとなるように添加し、黒色油性インクを作成した。

【0212】製版された版の画質は、実施例1のサンプルNo. 2と同様に、鮮明で良好なものであった。

【0213】得られた印刷物は、実施例1のサンプルNo. 2と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、このようなものが10000枚以上得られ、印刷画像、耐刷性が共に優れていることがわかった。

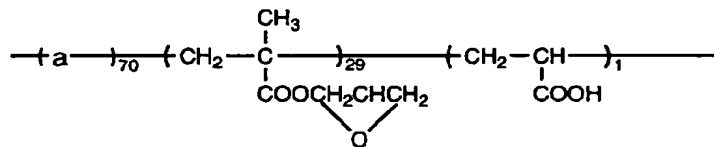
【0214】(実施例4ないし8)

〈平版印刷用原版の作成〉酸化チタン100g、下記表2の樹脂(A(A-4~8))20g およびトルエン150gの混合物を、ホモジナイザーを用いて回転数 1×10^4 rpmで10分間分散した後、この分散物に無水フタル酸0.25g およびフタル酸0.03gを加えてさらに回転数 1×10^3 rpmで30秒間分散した。

【0215】得られた各分散物は、実施例2に用いたものと同じ耐水性支持体上に、ワイヤーバーを用いて塗布量 15 g/m^2 となるように塗布し、指触乾燥した後、さらに 140°C で1時間加熱した。得られた各印刷用原版の表面平滑度は200~250(秒/10cc)の範囲内であった。

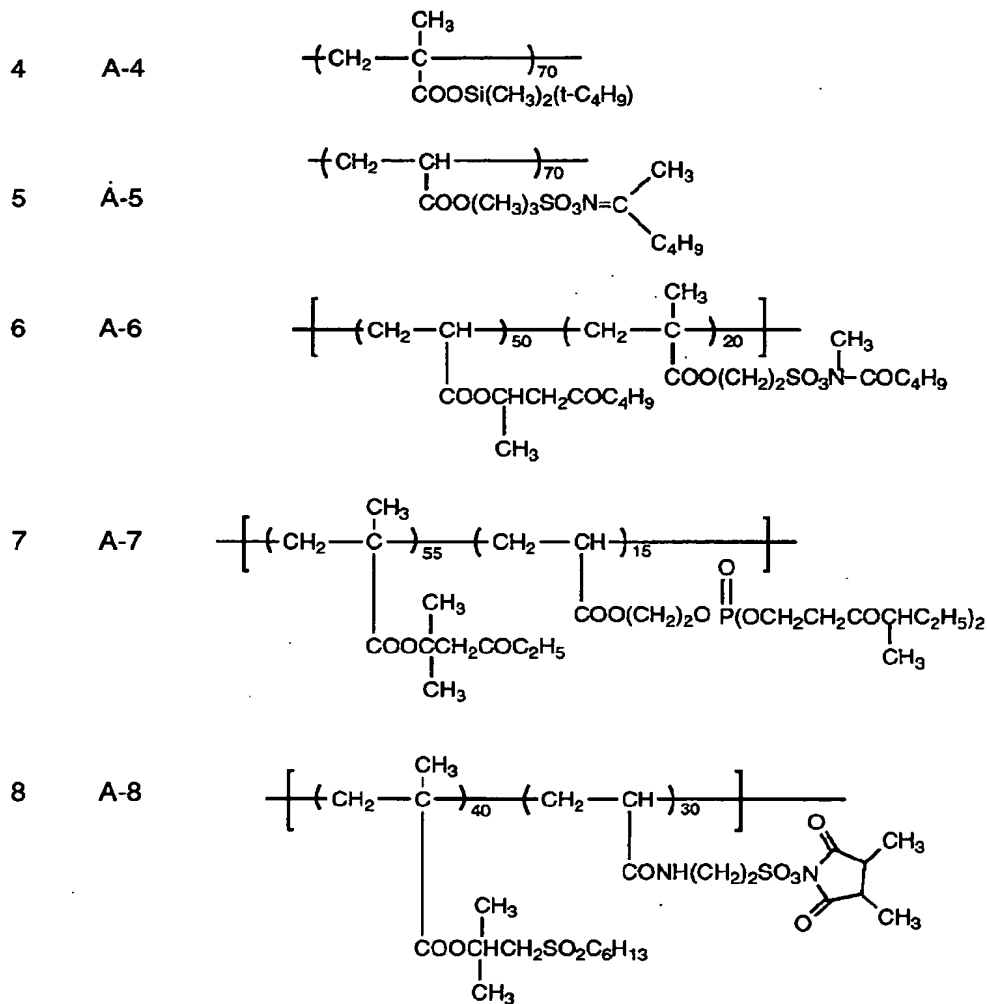
【0216】

【表2】



実施例 樹脂[A]

樹脂[A]の共重合成分(a)

樹脂(A-4)~(A-8)のMw:6X10⁴~8X10⁴の範囲

【0217】これらの印刷原版を、実施例1と同様にし、製版し不感脂化处理して印刷版とし、オフセット印刷を行なった。

【0218】得られた印刷物は、実施例1のサンプルNo. 2と同様に非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、このようなものが3000枚以上得られ、印刷画像、耐刷性がともに優れることがわかった。

【0219】(実施例9ないし12)

〈平版印刷版の作成〉前記実施例で作成した印刷原版を用いて、不感脂化处理を下記のようにして操作して平版印刷版を作成した。すなわち、下記表3に示した求核性化合物0.2モル、有機化合物30g およびニューコールB4SN(日本乳化剤(株)製)2gに蒸留水を加え1リットルとした後、pHを12.5に調整して各処理液とした。各印刷原版を各処理液中に温度35℃で20秒間浸漬し、ゆるくこすりながら不感脂化处理を行った。

得られた印刷版を用い実施例1と同様の印刷条件で印刷したところ実施例1の場合と同様の良好な結果が得られた。
【0220】
【表3】

表 3

実施例	印刷原版	求核性化合物	有機化合物
9	実施例5の印刷原版	亜硫酸ナトリウム	N,N-ジメチルホルムアミド
10	実施例6の印刷原版	チオサリチル酸	ベンジルアルコール
11	実施例8の印刷原版	システイン	N-メチルセトアミド
12	実施例7の印刷原版	チオ硫酸ナトリウム	ポリプロピレングリコール

【0221】(実施例13) 実施例1のサンプルNo. 2を用い、実施例1で用いた油性インク(IK-1)の代わりに、下記内容の油性インク(IK-3)を用いるのは、実施例1と同様にして製版・印刷を行なった。

【0222】〈油性インク(IK-3)〉インク用樹脂粒子の製造例1で得られた白色分散物(PL-1)100gおよびスミクロンブラック1.5gの混合物を温度100℃に加温し、4時間加熱攪拌した。室温に冷却後200メッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去することで、平均粒径0.24μmの黒色の樹脂分散物を得た。

【0223】上記黒色樹脂分散物32g、ナフテン酸ジルコニウム0.05g、FOC-1600(日産化学(株)製、ヘキサデシルアルコール)10gをシェルゾール71の1リットルに希釈することにより、黒色油性インクを作成した。

【0224】得られた印刷物は、実施例1のサンプルNo. 2と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性は3000枚以上であった。

【0225】(実施例14) 実施例2において、油性インクとして実施例2で用いた油性インク(IK-1)の代わりに、下記の内容の油性インク(IK-4)を用いる他は実施例1と同様にして製版・印刷を行った。

【0226】〈油性インク(IK-4)〉ポリ(デシルメタクリレート)10g、アイソパーHを30gおよびアルカリブルー8gを、ガラスビーズとともにペイントシェーカーに入れ、2時間分散を行ないアルカリブルーの微小な分散物を得た。

【0227】インク用樹脂粒子の製造例2で得られた白

色樹脂分散物(PL-2)を10g(固形分量として)、上記のアルカリブルー分散物4.2g、イソステアリルアルコール10gおよび[オクタデシルビニルエーテル-半マレイン酸ドデシルアミド]共重合体0.09gをアイソパーGの1リットルに希釈することにより、青色油性インクを作成した。

【0228】得られた印刷物は実施例2と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性は10000枚以上と良好なものであった。

【0229】(実施例15ないし16) 実施例1において、実施例1で用いた油性インク(IK-1)の樹脂粒子(PL-1)の代わりに、樹脂粒子(PL-3)(実施例15)および(PL-4)(実施例16)を各々6.0g(固形分量として)用いた他は、油性インク(IK-1)と同様にしてそれぞれ油性インクを作成した。

【0230】各インクを用いて、実施例1と同様にして製版・印刷を行なったところ、何れの版も実施例1と同等の画質のものが得られ、かつ耐刷性も3000枚以上であった。

【0231】

【発明の効果】本発明によれば、鮮明な画像の印刷物が得られ、かつ耐刷性に優れた印刷版を作成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる装置系の一例を示す概略構成図である。

【図2】本発明に用いるインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図である。

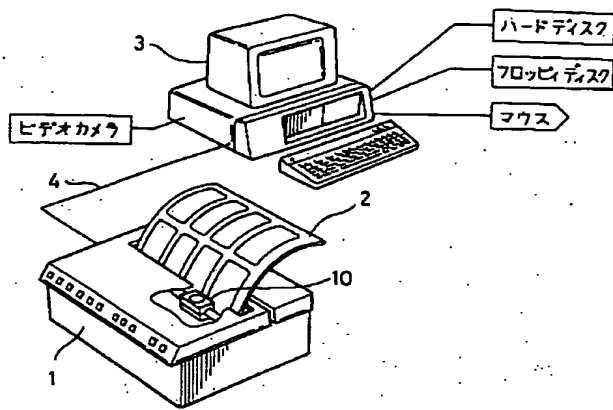
【図3】本発明に用いるインクジェット記録装置のヘッドの部分断面図である。

【符号の説明】

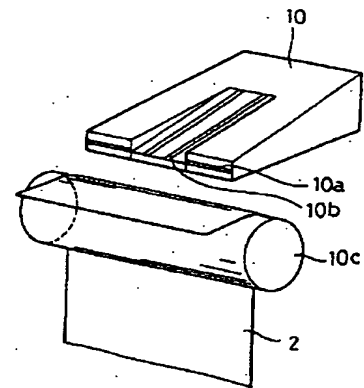
- 1 インクジェット記録装置
- 2 マスター
- 3 コンピューター
- 4 バス

- 10 ヘッド
- 10a 吐出スリット
- 10b 吐出電極
- 10c 対向電極
- 11 油性インク
- 101 上部ユニット
- 102 下部ユニット

【図1】



【図2】



【図3】

